

535,176

PCT/PT 17 MAY 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
10 juin 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/048618 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C21D 1/19,
C22C 38/14(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; Usinor DIR PI, Im-
meuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense
Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003357

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AU, AZ,
BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ,
EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU,
SC, SD, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :

13 novembre 2003 (13.11.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/14425 19 novembre 2002 (19.11.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : USI-
NOR [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7,
11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BE-
GUINOT, Jean [FR/FR]; 12, rue des Pyrénées, F-71200
Le Creusot (FR). BRISSON, Jean-Georges [FR/FR]; 45
bis rue Lamartine, F-71200 Le Creusot (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ABRASION RESISTANT STEEL PLATE AND STEEL PLATE OBTAINED

(54) Titre : PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE EN ACIER RESISTANT A L'ABRASION ET TÔLE OBTENUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an abrasion-resistant steel part consisting of $0.1\% \leq C \leq 0.23\%$; $0\% \leq Si \leq 2\%$; $0\% \leq Al \leq 2\%$; $0.5\% \leq Si + Al \leq 2\%$; $0\% \leq Mn \leq 2.5\%$; $0\% \leq Ni \leq 5\%$; $0\% \leq Cr \leq 5\%$; $0\% \leq Mo \leq 1\%$; $0\% \leq W \leq 2\%$; $0.05\% \leq Mo + W/2 \leq 1\%$; $0\% \leq B \leq 0.02\%$; $0\% \leq Ti \leq 0.67\%$; $0\% \leq Zr \leq 1.34\%$; $0.05\% < Ti + Zr/2 \leq 0.67\%$; $0\% \leq S \leq 0.15\%$; $N < 0.030$, optionally 0% to 1.5% of Cu; optionally Nb, Ta and V such that $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0.5\%$; optionally Se, Te, Ca, Bi, Pb contents $\leq 0.1\%$; the rest being iron and impurities. Additionally: $0.095\% \leq C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8$, $Ti + Zr/2 - 7xN/2 \leq 0.05\%$ and $1.05xMn + 0.54xNi + 0.50xCr + 0.3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1.8$, with $K = 1$ if $B \geq 0.0005\%$ and $K = 0$ if $B < 0.0005\%$. After austenitization, the method consists in: cooling at a speed $> 0.5^\circ C/s$ between AC_3 and $T = 800 - 270xC^* - 90xMn - 37xNi - 70xCr - 83x(Mo + W/2)$ and about $T - 50^\circ C$; then cooling at a speed $0.1 < V_r < 1150xep^{1.7}$ between T and $100^\circ C$, (ep = thickness of plate in mm); cooling down to room temperature and optionally planishing. The invention also concerns the resulting plate.(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour fabriquer une pièce en acier résistant à l'abrasion de composition: $0,1\% \leq C \leq 0,23\%$; $0\% \leq Si \leq 2\%$; $0\% \leq Al \leq 2\%$; $0,5\% \leq Si + Al \leq 2\%$; $0\% \leq Mn \leq 2,5\%$; $0\% \leq Ni \leq 5\%$; $0\% \leq Cr \leq 5\%$; $0\% \leq Mo \leq 1\%$; $0\% \leq W \leq 2\%$; $0,05\% \leq Mo + W/2 \leq 1\%$; $0\% \leq B \leq 0,02\%$; $0\% \leq Ti \leq 0,67\%$; $0\% \leq Zr \leq 1,34\%$; $0,05\% < Ti + Zr/2 \leq 0,67\%$; $0\% \leq S \leq 0,15\%$; $N < 0,030$, éventuellement de 0% à $1,5\%$ de Cu; éventuellement Nb, Ta et V tels que $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$; éventuellement Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs $\leq 0,1\%$; reste fer et impuretés. En outre: $0,095\% \leq C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8$, $Ti + Zr/2 - 7xN/2 \geq 0,05\%$ et $1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8$, avec $K = 1$ si $B \geq 0,0005\%$ et $K = 0$ si $B < 0,0005\%$. Après austénitisation, on refroidit à une vitesse $> 0,5^\circ C/s$ entre AC_3 et $T = 800 - 270xC^* - 90xMn - 37xNi - 70xCr - 83x(Mo + W/2)$ et $T - 50^\circ C$ environ; puis on refroidit à une vitesse $0,1 < V_r < 1150xep^{1.7}$ entre T et $100^\circ C$, (ep épaisseur de la tôle en mm); on refroidit jusqu'à l'ambiante et on effectue, éventuellement, un planage. Tôle obtenue.

WO 2004/048618 A1

WO 2004/048618 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE EN ACIER RESISTANT A L'ABRASION ET TÔLE OBTENUE

5

La présente invention est relative à un acier résistant à l'abrasion et à son procédé de fabrication.

On connaît des aciers pour abrasion de dureté voisine de 400 Brinell, contenant environ 0,15% de carbone ainsi que du manganèse, du nickel, du chrome
10 et du molybdène, en des teneurs inférieures à quelques % pour avoir une trempabilité suffisante. Ces aciers sont trempés de façon à avoir une structure entièrement martensitique. Ils ont l'avantage d'être relativement faciles à mettre en œuvre par soudage, découpage ou pliage. Mais ils ont l'inconvénient d'avoir une résistance à l'abrasion limitée. Il est certes connu d'augmenter la résistance à
15 l'abrasion en augmentant la teneur en carbone et donc la dureté. Mais cette façon de procéder a l'inconvénient de détériorer l'aptitude à la mise en œuvre.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients, en proposant une tôle en acier résistant à l'abrasion qui, toutes choses égales par ailleurs, présente une résistance à l'abrasion meilleure que celle des aciers connus
20 ayant une dureté de 400 Brinell, tout en ayant une aptitude à la mise en œuvre comparable à celle de ces aciers.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer une pièce, et notamment une tôle, en acier pour abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

25

$$0,1\% \leq C < 0,23\%$$

$$0\% \leq Si \leq 2\%$$

$$0\% \leq Al \leq 2\%$$

$$0,5\% \leq Si + Al \leq 2\%$$

$$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

30

$$0\% \leq Ni \leq 5\%$$

$$0\% \leq Cr \leq 5\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 1\%$$

$$0\% \leq W \leq 2\%$$

$$0,05\% \leq Mo + W/2 \leq 1\%$$

$$0\% \leq \text{Cu} \leq 1,5\%$$

$$0\% \leq \text{B} \leq 0,02\%$$

$$0\% \leq \text{Ti} \leq 0,67\%$$

$$0\% \leq \text{Zr} \leq 1,34\%$$

5 $0,05\% < \text{Ti} + \text{Zr}/2 \leq 0,67\%$

$$0\% \leq \text{S} \leq 0,15\%$$

$$\text{N} < 0,03\%$$

- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que $\text{Nb}/2 + \text{Ta}/4 + \text{V} \leq 0,5\%$,

10 - éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$\text{C}^* = \text{C} - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7\text{xN}/8 \geq 0,095\%$$

15 et :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 - 7\text{xN}/2 \geq 0,05\%$$

et :

$$1,05\text{xMn} + 0,54\text{xNi} + 0,50\text{xCr} + 0,3\text{x}(\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + \text{K} > 1,8 \text{ ou mieux } 2$$

$$\text{avec : } \text{K} = 1 \text{ si } \text{B} \geq 0,0005\% \text{ et } \text{K} = 0 \text{ si } \text{B} < 0,0005\%,$$

20 l'acier ayant une structure constituée de martensite ou d'un mélange de martensite et de bainite auto-revenue, ladite structure contenant en outre des carbures et de 5% à 20% d'austénite.

Selon ce procédé, on soumet la pièce ou la tôle à un traitement thermique de trempe, effectué dans la chaude de mise en forme à chaud telle que le laminage ou

25 après austénitisation par réchauffage dans un four, qui consiste à :

- refroidir la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à $0,5^\circ\text{C/s}$ entre une température supérieure à AC_3 et une température $\text{T} = 800 - 270\text{x}\text{C}^* - 90\text{xMn} - 37\text{xNi} - 70\text{xCr} - 83\text{x}(\text{Mo} + \text{W}/2)$, et $\text{T} - 50^\circ\text{C}$ environ, la température étant exprimée en $^\circ\text{C}$ et les teneurs en C^* , Mn, Ni, Cr, Mo et W étant exprimées en %

30 en poids,

- puis refroidir la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur $\text{Vr} < 1150\text{xep}^{-1,7}$ (en $^\circ\text{C/s}$) et supérieure à $0,1^\circ\text{C/s}$ entre la température T et 100°C , ep étant l'épaisseur de la tôle exprimée en mm,

- et à refroidir la tôle jusqu'à la température ambiante, éventuellement, on effectue un planage.

Eventuellement, la trempe peut être suivie d'un revenu à une température inférieure à 350°C, et de préférence, inférieure à 250°C.

- 5 L'invention concerne également une tôle obtenue notamment par ce procédé, dont la planéité est caractérisée par une flèche inférieure ou égale à 12mm/m et de préférence inférieure à 5mm/m, l'acier ayant une structure constituée de 5% à 20% d'austénite retenue, le reste de la structure étant martensitique ou martensito-bainitique, et contient des carbures. L'épaisseur de la tôle peut être comprise entre 2
10 mm et 150 mm.

De préférence, la dureté est comprise entre 280 HB et 450 HB.

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative et être illustrée par des exemples.

- 15 Pour fabriquer une tôle selon l'invention, on élabore un acier dont la composition chimique comprend, en % en poids :

- plus de 0,1% de carbone de façon à avoir une dureté suffisante et afin de permettre la formation de carbures, mais moins de 0,23%, et de préférence moins de 0,22%, pour que l'aptitude au soudage et au découpage soit bonne.
- de 0% à 0,67% de titane et de 0% à 1,34% de zirconium, ces teneurs devant
20 êtres telles que la somme $Ti+Zr/2$ soit supérieure à 0,05%, de préférence supérieure à 0,1%, et mieux encore, supérieure à 0,2%, pour que l'acier contienne des gros carbures de titane ou de zirconium qui augmentent la résistance à l'abrasion. Mais la somme $Ti+Zr/2$ doit rester inférieure à 0,67% car, au-delà, l'acier ne contiendrait pas assez de carbone libre pour que sa dureté soit
25 suffisante. Par ailleurs la teneur $Ti + Zr/2$ sera préférentiellement inférieure à 0,50% ou mieux 0,40% voire 0,30 % si l'on a besoin de privilégier la ténacité du matériau.
- De 0% (ou des traces) à 2% de silicium et de 0% (ou des traces) à 2% d'aluminium, la somme $Si+Al$ étant comprise entre 0,5% et 2% et de préférence
30 supérieure à 0,7% ou mieux, supérieure à 0,8%. Ces éléments, qui sont des désoxydants, ont en outre pour effet de favoriser l'obtention d'une austénite retenue métastable fortement chargée en carbone dont la transformation en martensite s'accompagne d'un gonflement important favorisant l'ancrage des carbures de titane.

- De 0% (ou des traces) à 2% ou même 2,5% de manganèse, de 0% (ou des traces) à 4% ou même 5% de nickel et de 0% (ou des traces) à 4% ou même 5% de chrome, pour obtenir une trempabilité suffisante et ajuster les différentes caractéristiques mécaniques ou d'emploi. Le nickel a, en particulier un effet favorable sur la ténacité, mais cet élément est cher. Le chrome forme également de fins carbures dans la martensite ou la bainite favorables à la résistance à l'abrasion.
- De 0% (ou des traces) à 1% de molybdène et de 0% (ou des traces) à 2% de tungstène, la somme $Mo+W/2$ étant comprise entre 0,05% et 1%, et de préférence reste inférieure à 0,8%, ou mieux, inférieure à 0,5%. Ces éléments augmentent la trempabilité et, forment dans la martensite ou dans la bainite de fins carbures durcissants, notamment par précipitation par auto revenu au cours du refroidissement. Il n'est pas nécessaire de dépasser une teneur de 1% en molybdène pour obtenir l'effet désiré en particulier en ce qui concerne la précipitation de carbures durcissants. Le molybdène peut être remplacé, en tout ou partie, par un poids double de tungstène. Néanmoins cette substitution n'est pas recherchée en pratique car elle n'offre pas d'avantage par rapport au molybdène et est plus coûteuse.
- Eventuellement de 0% à 1,5% de cuivre. Cet élément peut apporter un durcissement supplémentaire sans détériorer la soudabilité. Au-delà de 1,5%, il n'a plus d'effet significatif, il engendre des difficultés de laminage à chaud et coûte inutilement cher.
- De 0% à 0,02% de bore. Cet élément peut être ajouté de façon optionnelle afin d'augmenter la trempabilité. Pour que cet effet soit obtenu, la teneur en bore doit, de préférence, être supérieure à 0,0005% ou mieux 0,001%, et n'a pas besoin de dépasser sensiblement 0,01%.
- Jusqu'à 0,15% de soufre. Cet élément est un résiduel en général limité à 0,005% ou moins, mais sa teneur peut être volontairement augmentée pour améliorer l'usinabilité. A noter qu'en présence de soufre, pour éviter des difficultés de transformation à chaud, la teneur en manganèse doit être supérieure à 7 fois la teneur en soufre.
- Eventuellement au moins un élément pris parmi le niobium, le tantale et le vanadium, en des teneurs telles que $Nb/2+Ta/4+V$ reste inférieure à 0,5% afin de former des carbures relativement gros qui améliorent la tenue à l'abrasion. Mais

les carbures formés par ces éléments sont moins efficaces que les carbures formés par le titane ou le zirconium, c'est pour cela qu'ils sont optionnels et ajoutés en quantité limitée.

- Eventuellement un ou plusieurs éléments pris parmi le sélénium, le tellure, le calcium, le bismuth et le plomb en des teneurs inférieures à 0,1% chacun. Ces éléments sont destinés à améliorer l'usinabilité. A noter que, lorsque l'acier contient du Se et/ou du Te, la teneur en manganèse doit être suffisante compte tenu de la teneur en soufre pour qu'il puisse se former des séléniures ou des tellures de manganèse.

- Le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Parmi les impuretés, il y a en particulier l'azote dont la teneur dépend du procédé d'élaboration mais ne dépasse pas 0,03%, et reste en général inférieure à 0,025%. L'azote peut réagir avec le titane ou le zirconium pour former des nitrures qui ne doivent pas être trop gros pour ne pas détériorer la ténacité. Afin d'éviter la formation de gros nitrures, le titane et le zirconium peuvent être ajoutés dans l'acier liquide de façon très progressive, par exemple en mettant au contact de l'acier liquide oxydé une phase oxydée telle qu'un laitier chargé en oxydes de titane ou de zirconium, puis en désoxydant l'acier liquide, de façon à faire diffuser lentement le titane ou le zirconium depuis la phase oxydée vers l'acier liquide.

En outre, afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes, les teneurs en carbone, titane, zirconium, et azote sont choisies telles que :

$$C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \geq 0,095\%$$

Et de préférence, $C^* \geq 0,12\%$ pour avoir une dureté plus élevée et donc une meilleure résistance à l'abrasion. La grandeur C^* représente la teneur en carbone libre après précipitation des carbures de titane et de zirconium, compte tenu de la formation de nitrures de titane et de zirconium. Cette teneur en carbone libre C^* doit être supérieure à 0,095% pour avoir une structure martensitique ou martensito-bainitique ayant une dureté suffisante.

Compte tenu de la formation possible de nitrures de titane ou de zirconium, pour que la quantité de carbures de titane ou de zirconium soit suffisante, les teneurs en Ti, Zr et N doivent être telles que :

$$Ti + Zr/2 - 7xN/2 \geq 0,05\%$$

De plus, la composition chimique est choisie de telle sorte que la trempabilité de l'acier soit suffisante, compte tenu de l'épaisseur de la tôle qu'on souhaite fabriquer. Pour cela, la composition chimique doit satisfaire la relation:

$$\text{Tremp} = 1,05 \times \text{Mn} + 0,54 \times \text{Ni} + 0,50 \times \text{Cr} + 0,3 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + K > 1,8 \text{ ou mieux } 2$$

5 avec : $K = 1$ si $B \geq 0,0005\%$ et $K = 0$ si $B < 0,0005\%$,

En outre, et pour obtenir une bonne tenue à l'abrasion, la structure micrographique de l'acier est constituée de martensite ou de bainite ou d'un mélange de ces deux structures, et de 5% à 20% d'austénite retenue. En outre, cette structure comprend des gros carbures de titane ou de zirconium formés à haute température, et éventuellement des carbures de niobium, de tantale ou de vanadium. Du fait du procédé de fabrication qui sera décrit plus loin, cette structure est revenue, si bien qu'elle comporte également des carbures de molybdène ou de tungstène et éventuellement des carbures de chrome.

Les inventeurs ont constaté que l'efficacité des gros carbures pour l'amélioration de la tenue à l'abrasion pouvait être obérée par le déchaussement prématuré de ceux-ci et que ce déchaussement pouvait être évité par la présence d'austénite métastable qui se transforme sous l'effet des phénomènes d'abrasion. La transformation de l'austénite métastable se faisant par gonflement, cette transformation dans la sous-couche abrasée augmente la résistance au déchaussement des carbures et, ainsi, améliore la résistance à l'abrasion.

D'autre part, la dureté élevée de l'acier et la présence de carbures de titane fragilisant imposent de limiter autant que possible les opérations de planage. De ce point de vue, les inventeurs ont constaté qu'en ralentissant de façon suffisante le refroidissement dans le domaine de transformation bainito-martensitique, on réduit les déformations résiduelles des produits, ce qui permet de limiter les opérations de planage. Les inventeurs ont constaté qu'en refroidissant la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur $V_r < 1150 \times e^{p-1,7}$, (dans cette formule, e_p est l'épaisseur de la tôle exprimée en mm, et la vitesse de refroidissement est exprimée en °C/s) en dessous d'une température $T = 800 - 270 \times C^* - 90 \times \text{Mn} - 37 \times \text{Ni} - 70 \times \text{Cr} - 83 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)$, (exprimée en °C), on réduisait les contraintes résiduelles engendrées par les changements de phase. Ce refroidissement ralenti dans le domaine bainito-martensitique a, en outre, l'avantage de provoquer un auto-revenu qui engendre la formation de carbures de molybdène, de tungstène ou de chrome et améliore la tenue à l'usure de la matrice entourant les gros carbures.

Pour fabriquer une tôle bien plane ayant une bonne résistance à l'abrasion et une bonne aptitude à la mise en œuvre, on élabore l'acier, on le coule sous forme de brame ou de lingot. On lamine à chaud la brame ou le lingot pour obtenir une tôle qu'on soumet à un traitement thermique permettant tout à la fois d'obtenir la structure
5 souhaitée et une bonne planéité sans planage ultérieur ou avec un planage limité. Le traitement thermique peut être effectué dans la chaude de laminage ou ultérieurement, éventuellement après un planage à froid ou à mi-chaud.

Dans tous les cas, pour réaliser le traitement thermique :

- on chauffe l'acier au-dessus du point AC_3 de façon à lui conférer une structure
10 entièrement austénitique, dans laquelle cependant subsistent des carbures de titane ou de zirconium,
- puis on le refroidit à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur supérieure à la vitesse critique de transformation bainitique jusqu'à une température comprise entre $T = 800 - 270 \times C^* - 90 \times Mn - 37 \times Ni - 70 \times Cr - 83 \times (Mo + W/2)$, et $T - 50^\circ C$,
15 environ, de façon à éviter la formation de constituants ferrito-perlitiques, pour cela, il suffit en général de refroidir à une vitesse supérieure à $0,5^\circ C/s$,
- puis, entre la température ainsi définie (c'est à dire comprise entre T et $T - 50^\circ C$ environ) et $100^\circ C$ environ, on refroidit la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur V_r inférieure à $1150 \times e^{p^{-1,7}}$, et supérieure à $0,1^\circ C/s$, pour obtenir
20 la structure souhaitée,
- et on refroidit la tôle jusqu'à la température ambiante, de préférence, sans que ce soit obligatoire, à une vitesse lente.

En outre, on peut effectuer un traitement de détente, tel qu'un revenu à une température inférieure ou égale à $350^\circ C$, et de préférence inférieure à $250^\circ C$.

25 Par vitesse de refroidissement moyenne, on entend la vitesse de refroidissement égale à la différence entre les températures de début et de fin de refroidissement divisée par le temps de refroidissement entre ces deux températures.

On obtient ainsi une tôle, dont l'épaisseur peut être comprise entre 2 mm et 150 mm, ayant une excellente planéité caractérisée par une flèche inférieure à 3 mm par
30 mètre sans planage ou avec un planage modéré. La tôle a une dureté comprise entre 280HB et 450HB. Cette dureté dépend principalement de la teneur en carbone libre $C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7 \times N/8$. Plus la teneur en carbone libre est élevée, plus la dureté est importante. Plus la teneur en carbone libre est faible, plus la mise en

œuvre est facile. A teneur égale en carbone libre, plus la teneur en titane est élevée, plus la résistance à l'abrasion est bonne.

A titre d'exemple, on considère des tôles de 30mm d'épaisseur en acier, repérées A, B, C et D selon l'invention, E et F selon l'art antérieur et G et H donnés à titre de comparaison. Les compositions chimiques des aciers, exprimées en 10^{-3} % en poids, ainsi que la dureté et un indice de résistance à l'usure Rus, sont reportées au tableau 1.

Tableau 1

	C	Si	Al	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Ti	B	N	HB	Rus
A	180	550	30	1750	200	1700	150	-	150	2	6	360	1,51
B	140	210	610	1450	650	1720	230	120	160	3	7	345	1,42
C	220	830	25	1250	220	1350	275		350	2	5	360	2,03
D	158	780	35	1250	250	1340	260		110	3	5	363	1,3
E	175	360	25	1720	200	1200	250	-	20	3	5	420	1,08
F	150	320	30	1730	250	1260	310	-	-	2	6	380	1
G	210	340	25	1230	260	1350	280		350	2	5	360	1,11
H	150	320	25	1255	250	1360	260		105	3	6	366	0,81

La résistance à l'usure des aciers est mesurée par la perte de poids d'une éprouvette prismatique mise en rotation dans un bac contenant des granulats calibrés de quartzite pendant un temps de 5 heures.

L'indice de résistance à l'usure Rus d'un acier est le rapport de la résistance à l'usure de l'acier F, pris à titre de référence, et la résistance à l'usure de l'acier considéré.

Les tôles A à H sont austénitisées à 900°C.

Après austénitisation :

- la tôle en acier A est refroidie à une vitesse moyenne de 0,7°C/s au dessus de la température T définie plus haut (environ 460°C), et à une vitesse moyenne de 0,13°C/s en dessous, conformément à l'invention;
- les tôles en aciers B, C, D, sont refroidie à une vitesse moyenne de 6°C/s au dessus de la température T définie plus haut (environ 470°C), et à une vitesse moyenne de 1,4°C/s en dessous, conformément à l'invention ;
- les tôles en acier E, F, G et H, données à titre de comparaison, ont été refroidies à une vitesse moyenne de 20°C/s au dessus de la température T définie plus haut, et à une vitesse moyenne de 12°C/s en dessous.

Les tôles A à D ont une structure martensito-bainitique auto-revenue contenant environ 10% d'austénite retenue, ainsi que des carbures de titane, alors que les tôles E à G ont une structure entièrement martensitique, les tôles G et H contenant également de gros carbures de titane.

5 On peut constater que, bien qu'ayant des duretés inférieures à celles des tôles E et F, les tôles A, B, C et D ont des résistances à l'abrasion sensiblement meilleures. Les plus faibles duretés qui correspondent, pour l'essentiel à des teneurs en carbone libre plus faibles, conduisent à de meilleures aptitudes à la mise en œuvre.

10 La comparaison des exemples C, D, F, G et H montrent que l'augmentation de la résistance à l'abrasion ne résulte pas simplement de l'addition de titane, mais de la combinaison de l'addition de titane et de la structure contenant de l'austénite résiduelle. En effet, on peut constater que les aciers F, G et H dont la structure ne comporte pas d'austénite résiduelle ont des tenues à l'abrasion assez comparables, alors que les aciers C et D qui contiennent de l'austénite résiduelle ont des tenues à
15 l'abrasion sensiblement meilleures.

En outre, la comparaison des couples G et H d'une part et C et D d'autre part, montrent que la présence d'austénite résiduelle augmente sensiblement l'efficacité du titane. Pour les exemples C et D, le passage de 0,110% à 0,350% de titane se traduit par une augmentation de la tenue à l'abrasion de 56%, alors que pour les
20 aciers G et H, l'augmentation n'est que de 37%.

Cette observation est attribuable à l'effet de sertissage accru des carbures de titane par la matrice environnante, quand celle-ci contient de l'austénite résiduelle susceptible de se transformer en martensite dure et gonflante en service.

25 Par ailleurs, la déformation après refroidissement, sans planage, pour les tôles en acier A ou B sont de 6 mm/m et de 17 mm/m pour les tôles en acier E et F. Ces résultats montrent la réduction de déformation des produits obtenus grâce à l'invention.

Il en résulte que, en pratique, en fonction du degré d'exigence en planéité des utilisateurs,

- 30
- soit, on peut livrer les produits sans planage (gain sur le coût et sur les contraintes résiduelles),
 - soit, on peut réaliser un planage pour satisfaire une exigence de planéité plus sévère (par exemple 5mm/m) mais plus facilement et en introduisant moins de

contraintes du fait de la déformation originelle moindre sur les produits selon l'invention.

REVENDECATIONS

1 – Procédé pour fabriquer une pièce, et notamment une tôle, en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

5 $0,1\% \leq C < 0,23\%$

0% < Si < 2%

0% \leq Al $<$ 2%

$$0,5\% \leq \text{Si} + \text{Al} < 2\%$$

0% < Mn < 2,5%

10 $0\% < \text{Ni} < 5\%$

0% < Cr < 5%

0% \leq Mo \leq 1%

 $0\% < W < 2\%$
$$0,05\% \leq \text{Mo} + \text{W}/2 < 1\%$$

15 $0\% \leq B < 0,02\%$

0% < Ti < 0,67%

$0\% \leq \text{Zr} < 1,34\%$

$$0,05\% < \text{Ti} + \text{Zr}/2 \leq 0,67\%$$

$0\% \leq S \leq 0,15\%$

20 N < 0,03%

- éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi et Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 > 0,095\%$$

et :

30 $Ti + Zr/2 - 7xN/2 > 0.05\%$

et :

$$1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8$$

avec $K = 1$ si $B \geq 0,0005\%$ et $K = 0$ si $B < 0,0005\%$.

selon lequel on soumet la tôle à un traitement thermique de trempe, effectué dans la chaude de mise en forme à chaud et par exemple de laminage ou après austénitisation par réchauffage dans un four, pour réaliser la trempe :

- on refroidit la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à $0,5^{\circ}\text{C/s}$ entre une température supérieure à AC_3 et une température comprise entre $T = 800 - 270 \times C^* - 90 \times \text{Mn} - 37 \times \text{Ni} - 70 \times \text{Cr} - 83 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)$, et $T - 50^{\circ}\text{C}$ environ,
- puis on refroidit la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur $V_r < 1150 \times e^{-1,7}$ et supérieure ou égale à $0,1^{\circ}\text{C/s}$ entre la température T et 100°C , e étant l'épaisseur de la tôle exprimée en mm,
- on refroidit la pièce ou la tôle jusqu'à la température ambiante et on effectue, éventuellement, un planage.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en outre en ce que :

$$1,05 \times \text{Mn} + 0,54 \times \text{Ni} + 0,50 \times \text{Cr} + 0,3 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + K > 2$$

3 – Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en outre en ce que :

$$C \leq 0,22\%$$

et :

$$C^* \geq 0,12\%$$

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en outre en ce que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 \geq 0,10\%$$

5 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en outre en ce que :

$$\text{Si} + \text{Al} \geq 0,7\%$$

6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, en outre, on effectue un revenu à une température inférieure ou égale à 350°C .

7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que pour ajouter le titane dans l'acier, on met l'acier liquide au contact d'un laitier contenant du titane et on fait diffuser lentement le titane du laitier dans l'acier liquide.

5 8 – Pièce, et notamment tôle, en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,1\% \leq C < 0,23\%$$

$$0\% \leq Si \leq 2\%$$

$$0\% \leq Al \leq 2\%$$

10

$$0,5\% \leq Si + Al \leq 2\%$$

$$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

$$0\% \leq Ni \leq 5\%$$

$$0\% \leq Cr \leq 5\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 1\%$$

15

$$0\% \leq W \leq 2\%$$

$$0,05\% \leq Mo + W/2 \leq 1\%$$

$$0\% \leq B \leq 0,02\%$$

$$0\% \leq Ti \leq 0,67\%$$

$$0\% \leq Zr \leq 1,34\%$$

20

$$0,05\% < Ti + Zr/2 \leq 0,67\%$$

$$0\% \leq S \leq 0,15\%$$

$$N < 0,03\%$$

- éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles
- 25 que $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi et Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

30

$$C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \geq 0,095\%$$

et :

$$Ti + Zr/2 - 7xN/2 > 0,05\%$$

et

$$1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8$$

avec : $K = 1$ si $B \geq 0,0005\%$ et $K = 0$ si $B < 0,0005\%$,
l'acier ayant une structure martensitique ou martensito-bainitique, ladite structure contenant des carbures et de 5% à 20% d'austénite retenue.

5 9 – Pièce selon la revendication 8, caractérisée en ce que :

$$1,05 \times \text{Mn} + 0,54 \times \text{Ni} + 0,50 \times \text{Cr} + 0,3 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + \text{K} > 2$$

10 – Pièce selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisée en ce que :

$$C \leq 0,22\%$$

et :

$$C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \geq 0,12\%$$

11 - Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en

15 ce que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 \geq 0,10\%$$

12 – Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que :

$$\text{Si} + \text{Al} \geq 0,7\%$$

13 – Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée en ce que l'épaisseur de la tôle est comprise entre 2 mm et 150 mm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 03/0357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C21D1/19 C22C38/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C21D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/40522 A (ENGL BERNHARD ;STICH GUENTER (DE); THYSSEN KRUPP STAHL AG (DE)) 17 September 1998 (1998-09-17)	
A	EP 1 072 689 A (USINOR) 31 January 2001 (2001-01-31)	
A	US 6 251 198 B1 (BANGARU NARASIMHA-RAO V ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26)	
A	US 5 900 082 A (HEWITT PAUL HERBERT) 4 May 1999 (1999-05-04)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 April 2004

Date of mailing of the International search report

03/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/0357

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9840522	A	17-09-1998	DE 19710125 A1 AT 206472 T CA 2284124 A1 CN 1252105 T CZ 9903219 A3 DE 59801637 D1 WO 9840522 A1 EP 0966547 A1 ES 2165157 T3 PL 335639 A1 ZA 9802115 A	17-09-1998 15-10-2001 17-09-1998 03-05-2000 12-07-2000 08-11-2001 17-09-1998 29-12-1999 01-03-2002 08-05-2000 14-09-1998
EP 1072689	A	31-01-2001	FR 2796966 A1 AT 263846 T BR 0003612 A CA 2314830 A1 EP 1072689 A1 JP 2001073040 A US 6328826 B1	02-02-2001 15-04-2004 13-03-2001 30-01-2001 31-01-2001 21-03-2001 11-12-2001
US 6251198	B1	26-06-2001	US 6254698 B1 AT 409267 B AT 915398 A AU 739791 B2 AU 8373998 A BG 104624 A BR 9813689 A CA 2316970 A1 CN 1282380 T DE 19882880 T0 DK 200000938 A EG 22915 A EP 1047798 A1 ES 2181566 A1 FI 20001440 A GB 2346895 A , B HR 980345 B1 HU 0101606 A2 ID 25499 A JP 2001527153 T NO 20003174 A NZ 505338 A PL 341292 A1 RU 2203330 C2 SE 0002244 A SI 20276 A SK 8692000 A3 TR 200001796 T2 TW 454040 B WO 9932670 A1 ZA 9805321 A	03-07-2001 25-07-2002 15-11-2001 18-10-2001 12-07-1999 31-07-2001 10-10-2000 01-07-1999 31-01-2001 29-03-2001 16-06-2000 30-11-2003 02-11-2000 16-02-2003 16-06-2000 23-08-2000 30-06-2002 28-09-2001 05-10-2000 25-12-2001 18-08-2000 01-02-2002 09-04-2001 27-04-2003 16-06-2000 31-12-2000 12-03-2001 23-10-2000 11-09-2001 01-07-1999 20-12-1999
US 5900082	A	04-05-1999	AT 213784 T AU 720056 B2 AU 2517497 A CA 2225384 A1 DE 69710664 D1 DE 69710664 T2	15-03-2002 25-05-2000 12-11-1997 30-10-1997 04-04-2002 05-09-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 0 357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5900082	A	EP 0833951 A1	08-04-1998
		WO 9740196 A1	30-10-1997
		GB 2317187 A , B	18-03-1998
		JP 11508966 T	03-08-1999
		NO 975842 A	19-02-1998
		TW 385336 B	21-03-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No

PCT/FR 03/007

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C21D1/19 C22C38/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C21D C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98/40522 A (ENGL BERNHARD ;STICH GUENTER (DE); THYSSEN KRUPP STAHL AG (DE)) 17 septembre 1998 (1998-09-17)	
A	EP 1 072 689 A (USINOR) 31 janvier 2001 (2001-01-31)	
A	US 6 251 198 B1 (BANGARU NARASIMHA-RAO V ET AL) 26 juin 2001 (2001-06-26)	
A	US 5 900 082 A (HEWITT PAUL HERBERT) 4 mai 1999 (1999-05-04)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mollet, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De internationale No

PCT/FR 03/57

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9840522	A	17-09-1998	DE 19710125 A1	17-09-1998
			AT 206472 T	15-10-2001
			CA 2284124 A1	17-09-1998
			CN 1252105 T	03-05-2000
			CZ 9903219 A3	12-07-2000
			DE 59801637 D1	08-11-2001
			WO 9840522 A1	17-09-1998
			EP 0966547 A1	29-12-1999
			ES 2165157 T3	01-03-2002
			PL 335639 A1	08-05-2000
			ZA 9802115 A	14-09-1998
EP 1072689	A	31-01-2001	FR 2796966 A1	02-02-2001
			AT 263846 T	15-04-2004
			BR 0003612 A	13-03-2001
			CA 2314830 A1	30-01-2001
			EP 1072689 A1	31-01-2001
			JP 2001073040 A	21-03-2001
			US 6328826 B1	11-12-2001
US 6251198	B1	26-06-2001	US 6254698 B1	03-07-2001
			AT 409267 B	25-07-2002
			AT 915398 A	15-11-2001
			AU 739791 B2	18-10-2001
			AU 8373998 A	12-07-1999
			BG 104624 A	31-07-2001
			BR 9813689 A	10-10-2000
			CA 2316970 A1	01-07-1999
			CN 1282380 T	31-01-2001
			DE 19882880 T0	29-03-2001
			DK 200000938 A	16-06-2000
			EG 22915 A	30-11-2003
			EP 1047798 A1	02-11-2000
			ES 2181566 A1	16-02-2003
			FI 20001440 A	16-06-2000
			GB 2346895 A , B	23-08-2000
			HR 980345 B1	30-06-2002
			HU 0101606 A2	28-09-2001
			ID 25499 A	05-10-2000
			JP 2001527153 T	25-12-2001
			NO 20003174 A	18-08-2000
			NZ 505338 A	01-02-2002
			PL 341292 A1	09-04-2001
			RU 2203330 C2	27-04-2003
			SE 0002244 A	16-06-2000
			SI 20276 A	31-12-2000
			SK 8692000 A3	12-03-2001
			TR 200001796 T2	23-10-2000
			TW 454040 B	11-09-2001
			WO 9932670 A1	01-07-1999
			ZA 9805321 A	20-12-1999
US 5900082	A	04-05-1999	AT 213784 T	15-03-2002
			AU 720056 B2	25-05-2000
			AU 2517497 A	12-11-1997
			CA 2225384 A1	30-10-1997
			DE 69710664 D1	04-04-2002
			DE 69710664 T2	05-09-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dep. de International No
PCT/FR 03/0067

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5900082 A		EP 0833951 A1	08-04-1998
		WO 9740196 A1	30-10-1997
		GB 2317187 A ,B	18-03-1998
		JP 11508966 T	03-08-1999
		NO 975842 A	19-02-1998
		TW 385336 B	21-03-2000
<hr/>			